

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

JP-A-62-207718

L3 ANSWER 1 OF 1 WPIDS (C) 2003 THOMSON DERWENT

AN 1987-295756 [42] WPIDS

DNC C1987-125854

TI Anatase type, crystalline titanium oxide sol. - obtd. by reacting water-soluble tin cpds. and ammonium cpds., hydrothermally treating gel formed, then adding acid.

DC E32 G01 J04 L02 L03

PA (TAKG) TAKI KAGAKU KK

CYC 1

PI JP 62207718 A 19870912 (198742)\* 5p <—  
JP 02062498 B 19901225 (199104)

ADT JP 62207718 A JP 1986-50170 19860306; JP 02062498 B JP 1986-50170 19860306

PRAI JP 1986-50170 19860306

AN 1987-295756 [42] WPIDS

AB JP 62207718 A UPAB: 19930922

The sol is characterised by having less than 500 Angstroms particle size.

The sol is produced by reacting water-soluble tin cpds. and ammonium cpds. to form gel; hydrothermally treating the gel above 100 deg.C; then adding acid to it.

USE/ADVANTAGE - Used to produce pigments, catalysts, temp. sensors, infrared light reflecting multilayers, piezoelectric elements, or TiO<sub>2</sub> coated mica. The sol contg. higher concn. TiO<sub>2</sub>, is stable on standing, and provides a uniform TiO<sub>2</sub> coating film having a good pearl lustre and an improved mechanical strength.

In an example, 2000g of TiCl<sub>4</sub> soln. (2% TiO<sub>2</sub>) was added to 2042g of ammonia water (2% NH<sub>3</sub>) to form gel while stirring. The gel is excessively water washed to 10% TiO<sub>2</sub> contg. gel. 400g of thus prepd. gel was hydrothermally treated at 250 deg.C for 2 hrs. 9g of acetic acid was added to thus treated gel to form a sol having 170 Angstroms particle size.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-207718

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)9月12日

C 01 G 23/04

B-7202-4G

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 結晶質酸化チタンゾル及びその製造方法

⑯ 特 願 昭61-50170

⑰ 出 願 昭61(1986)3月6日

⑱ 発 明 者	山 六	伸	加古川市神野町石守575-60
⑱ 発 明 者	西 倉	宏	加古川市別府町新野辺1469
⑱ 発 明 者	寺 尾	幸 雄	神戸市灘区篠原南町2-4-17
⑰ 出 願 人	多木化学株式会社		加古川市別府町緑町2番地

明 細 書

1. 発明の名称

結晶質酸化チタンゾル及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 粒子径500Å以下の結晶質アナターゼ型酸化チタンゾル。
- (2) 水溶性チタン化合物とアンモニウム化合物とを反応させゲルを生成させた後、これを100℃以上で水熱処理し、酸を添加することからなる粒子径500Å以下の結晶質アナターゼ型酸化チタンゾルの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、結晶質アナターゼ型酸化チタンゾル及びその製造方法に関する。

酸化チタンは、顔料、ペースト改良剤、温度センサー、赤外線反射多層膜、触媒、圧電体(チタン酸塩)の原料、二酸化チタン複合電荷等の多方面の分野に於て使用されている工業材料である。

(従来の技術)

これらの用途に用いられる酸化チタン原料粉末は、通常イルメナイトに硫酸を加え、その硫酸塩の加水分解により先ずメタチタン酸を得る。そしてこれをろ過、乾燥、焼成する方法(硫酸法)、硫酸の代わりに塩酸を用いる塩酸法、或いは無水塩化チタンを気相で熱分解させる方法等により生産されている。しかし、これらの方法により得られた酸化チタン粉末は、一般に粒子径が粗く、また不揃いであり、特に均一超微細性を要求される分野への適用については問題があった。

一方、無水塩化チタンを気相で熱分解させ製造する方法が知られているが、この方法は微細な均一粒子が得られる反面、粒子の分散性が悪く、水等の液体に分散させると、経時と共に沈降分離することで問題がある。

また、特開昭59-223231号記載の内容によれば、硫酸法による酸化チタンの製造の際、焼成によりルチル型への転位を促進するため、原料

質として添加されるものと基本的に同一であるものをナクニアゾルと云っている。

しかし、このものはその製造方法から明らかなように、微粒子酸化チタンの製造中間体として得られるナクニアゾルとして、多量の酸を含むことから、本発明の結晶質酸化チタンゾルとは異なるものである。

従って、赤外線反射多層膜、触媒、圧電体用原料、二酸化チタン被覆層等に適用する場合には、これらの二酸化チタン粉末では、純度、粒度、分散性に於て充分でなく、問題が残されているのが現状である。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明者らはこれらの実情に鑑み、純度、粒度、分散性等の諸特性に於て優れる結晶質の酸化チタンゾルを得べく、鋭意研究を重ねた結果、新規な結晶質アナターゼ型酸化チタンゾルを見出し、本発明を完成したものである。

(問題点を解決するための手段)

即ち本発明は、結晶質アナターゼ型酸化チタ

ンゾル及びその製造方法に關し、本第一の発明は、粒子径 $500\text{\AA}$ 以下の結晶質アナターゼ型酸化チタンゾルであり、また、本第二の発明は、水溶性チタン化合物とアンモニウム化合物とを反応させゲルを生成させた後、これを $100^\circ\text{C}$ 以上で水熱処理し、酸を添加することからなる粒子径 $500\text{\AA}$ 以下の結晶質アナターゼ型酸化チタンゾルの製造方法に關する。

(作用)

先ず、本第一の発明である粒子径 $500\text{\AA}$ 以下の結晶質アナターゼ型酸化チタンゾルについて詳細に説明する。

従来、酸化チタンのゾルを製造する方法として、無機チタン塩水溶液を原料とし、これに含まれる酸根を何等かの方法により除去するか、或いは乳酸チタンを水に加え、加水分解を行うことにより得る方法が提案されている。また別に、チタンアルコキシドを各種の手段で加水分解し、ゾルを得る方法も提案されている。

しかし、これらの方法により得られるゾルは

その特徴を挙げれば次の通りである。

第一に、本発明の結晶質アナターゼ型ゾルは、無定形ゾルに比べて高濃度のゾルで得ることができ、酸化チタン-シリカの多層赤外線反射膜を作成するような場合、一回のコーティングで所望の膜厚や反射性能を得ることができる。

第二に、本発明の結晶質アナターゼ型酸化チタンゾルは、ゾルの安定性に優れているので、従来の二酸化チタン粉末ではコーティング等の作業の際に、均一な膜形成が困難であったのに比べ、本発明品では長期間の保存後もゾルが均一に分散し、均一なコーティング膜が得られる。しかも $500\text{\AA}$ 以下という超微細粒子であるから、二酸化チタン被覆層等に適用した場合には、粒子が分子分散状に均一に分散し、優れた真珠光沢性を与える。

更に、無定形ゾルに比べて高濃度での膜形成が可能であるため、効率なものが得られる。

これらのことは、酸化チタン系セラミックスのコーティング膜の製造に於て非常に有益である。

何れもその結晶形が無定形か或いはチタンの水酸化物であり、アナターゼ型の結晶質酸化チタンゾルではない。

これに対し、本発明の結晶質酸化チタンゾルはアナターゼ型の結晶形をもち、且つこれが $500\text{\AA}$ 以下という極めて微細なコロイド粒子を水溶液状態で供与し、安定なゾル溶液を形成するものである。

非晶質からなる従来のゾルは、化粧、合繊等の塗料や、製紙のコーティングに用いた場合には、基材の耐熱性が悪いため、非晶質ゾルを結晶化させることができなかった。しかし本発明の結晶質酸化チタンゾルは、このような基材に結晶質のものを乾燥程度の低温処理でコーティングできることより、耐薬品性、耐水性が非晶質のものに比べ著しく向上し、広範な条件下での使用が可能となるものである。

このようなゾルは従来全く知られていなかったものであり、酸化チタン系複合材料の適用分野に於て、新たな用途を生み出すものである。

尚、コロイド粒子径の測定は、電子顕微鏡観察により行ったが、本発明のゾルは、実質上全てのコロイド粒子が $500\text{\AA}$ 以下の粒子径であった。

次に、本発明の第二の発明である結晶質アナターゼ型酸化チタンゾルの製造方法について詳述する。

本発明の第二の発明は、水溶性チタン化合物とアンモニウム化合物とを反応させゲルを生成させた後、これを $100^\circ\text{C}$ 以上で水熱処理し、酸を添加することからなる粒子径 $500\text{\AA}$ 以下の結晶質アナターゼ型酸化チタンゾルの製造方法に関する。

本発明に用いる水溶性チタン化合物としては、四塩化チタン、硝酸チタン、硫酸チタン等を例示でき、またアンモニウム化合物としては、重碳酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、アンモニア水等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

また上記以外の原料として、重碳酸アルカリ金属塩や炭酸アルカリ金属塩等の使用は、製品ゾル中にアルカリ金属塩が残留することより好

このようにして製造したゲルは、次いでろ過、洗浄を行い、不純物を除去する。

この残存不純物は、酸化チタンゾルの製造上、また用途上、少ないほうが好ましい。

ろ過、洗浄手段に関しては特に限定されず、通常用いられているフィルクープレスや遠心ろ過のような注水ろ過、リバルブ遠心分離法等の任意の手段を用いることができる。

ろ過、洗浄後のゲルは、次いで水熱処理に供される。

水熱処理条件に関しては、温度は $100^\circ\text{C}$ 以上で行うが、一般に処理温度が高く、また処理時間が長くなるほど、結晶性の発達が良好であり、粒径の大きなコロイド粒子が得られる。

また、 $100^\circ\text{C}$ を下回る温度での処理は、長時間行ってもコロイド粒子が結晶化せず、たとえ一部が結晶化してもその結晶化度は著しく低く、無定形の性質が残り、本発明の目的を達成することができない。

置し、本発明の結晶質酸化チタンゾルの各用途

ましくない。

本発明では、先ず前記の水溶性チタン化合物とアンモニウム化合物とを反応させ、ゲルを生成させる。

このゲルの製造条件に関して言えば、両者の反応の際の温度は、大略 $10\sim 90^\circ\text{C}$ で行う。

また添加割合については、アンモニウム化合物のアンモニウム(A)と水溶性チタン化合物に由来する酸価(B)の当量比A/Bが $0.9\sim 1.3$ の範囲となるように行う。しかしこの範囲を逸脱しても、後述する生成ゲルを洗浄する工程で、上限を越えた場合、希薄な酸溶液で洗浄し、また下限以下では希薄なアルカリ性溶液で洗浄することにより、所望のゾルを得ることができ、特段に限定するものではないが、経済的理由から上記範囲が望ましい。また、添加順序に関して特段限定はされず、水溶性チタン化合物またはアンモニウム化合物のいずれか一方を先に、あるいは両者を同時に添加する方法により行うことができる。

に応じて処理条件を選択し、所望する粒子径のゾルを得ることができ、その制御が水熱処理条件の選択によって可能である点が本発明の大きな特徴である。

続いて、本発明の水熱処理物に酸の添加を行う。添加する酸の種類としては、塩酸、硝酸、硫酸、硼酸、乳酸、グリコール酸等を例示できる。

また酸の添加量は、 $110$ 、 $1$ モルに対して $0.01\sim 0.80$ モルの範囲で行う。

この場合、添加量がこの範囲を逸脱すると、本発明の分散性に優れたゾルを得ることができない。

更に、本発明では水熱処理後に酸を添加することが特に重要であり、水熱処理前の酸の添加では本発明のゾルを得ることができない。

(実施例)

以下に本発明の実施例を掲げ、更に説明を行うが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、本発明は特にことわらない限り、全て

重量%を示す。

#### 実施例 1

四塩化チタン水溶液(TiO<sub>2</sub> 2%)2000gとアンモニア水(NH<sub>3</sub> 2%)2042g (NH<sub>3</sub>/cl当量比1.2)を攪はん下で添加し、ゲルを生成した。これをろ過水洗し、TiO<sub>2</sub> 10%のゲルを得た。このゲル400gをオートクレーブに入れ、250℃で2時間の水熱処理を行った後、硝酸/TiO<sub>2</sub>モル比0.3となるように硝酸9gを添加し、本発明のゾルを得た。このゾルを調製するとTiO<sub>2</sub> 23%で流動限界であった。

またこのゾルをTiO<sub>2</sub> 1.0%に希釈し、静置したところ、12月後の分散安定率は99%であった。

更に、電子顕微鏡観察によるコロイド粒子径は170Åであり、X線回折の結果はアナターゼ型結晶質であった。

尚、分散安定率は12月後にゾル液の上層部からサンプリングした液のTiO<sub>2</sub>濃度を測定し、次式により算出した。

$$i(\lambda) = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

但し、 $i$  : 粒子径(Å)

$$\lambda : \lambda = 1.542\text{Å} (\text{CuK}\alpha)$$

$$\beta : \text{半値巾}(^\circ 2\theta)$$

$$\cos \theta : 2\theta = 25.3^\circ \text{とした}$$

により粒子径を算出した。

粒子径は、電子顕微鏡観察結果からの粒子径とScherrerの式からの粒子径がほぼ一致していた。

また比較例として、上記のゲルを同量三ッロフラスコに入れ、マントルヒーターで第1表記載の条件で処理した。結果を第1表に示した。

第1表

	実施例2	実施例3	実施例4	比較例
水熱処理温度(℃)	110	160	250	95
水熱処理時間(hr)	24	2	12	48
結晶形	???-t*	???-t*	???-t*	不定形
粒子径(Å)	200	110	400	----

$$\text{分散安定率}(\%) = \frac{12\text{月後のTiO}_2\text{濃度}}{\text{初期のTiO}_2\text{濃度}} \times 100$$

#### 実施例 2~4

四塩化チタン水溶液(TiO<sub>2</sub> 3%)10000gと重炭酸アンモニウム水溶液(NH<sub>4</sub> 2%)12404g (NH<sub>3</sub>/c当量比1.05)を、水5000gを予め添加した反応槽に攪はんを行いながら同時に添加した。生成したゲルを水洗、ろ過し、TiO<sub>2</sub> 18%のゲル1630gを得た。このゲルを水で希釈し、TiO<sub>2</sub> 3%としたゲル400gをオートクレーブに入れ、第1表に示したような処理条件で処理を行った。処理後、61%の硝酸1.55g (硝酸/TiO<sub>2</sub>モル比0.1)を添加し、本発明のゾルを得た。

これらのX線回折結果を第1表に示し、また実施例2のX線回折図を第1図に示した。

更に、X線回折の結果からScherrerの式

#### 実施例 5

炭酸アンモニウム水溶液(NH<sub>4</sub> 1%)10000gに硝酸チタン水溶液(TiO<sub>2</sub> 1%)11520g (NH<sub>3</sub>/NO<sub>3</sub>当量比1.02)を、攪はんを行いながら添加した。得られたゲルを充分に水洗し、硝酸がウェットケーキ中に残留していないことを確認後、これを水で希釈し、TiO<sub>2</sub> 8%のスラリー400gとして200℃で4時間の水熱処理に供した。

次いで、HNO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>モル比0.05となるように61%の硝酸2.0gを添加し、本発明のゾルを得た。

この本発明のゾルは、X線回折の結果アナターゼ型結晶形を有し、粒子径は180Åであり、また分散安定率は98%であった。

また比較のために、水熱処理を行う前に、前記と同様の硝酸を加えた後水熱処理を行ったが、本発明のゾルを得ることができなかった。

#### 4. 図面の簡単な説明

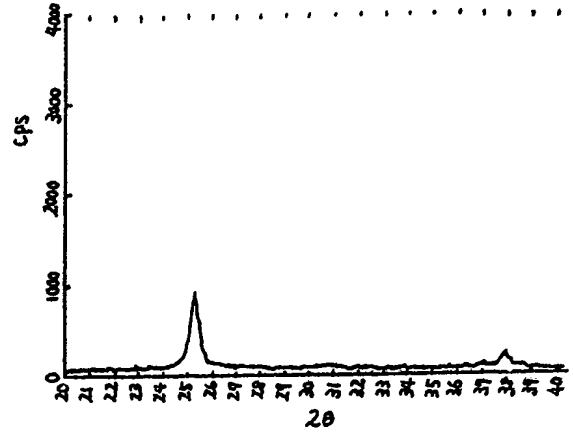
第1図は、実施例2で得た本発明結晶質アナ

ターゼ型酸化チタンゾルの60℃乾燥物のX線回折図である。

図面の浄書(内容に変更なし)

特許出願人 多木化学株式会社

第1図



手続補正書(方式)

昭和61年6月9日

特許庁長官 宇賀道郎 殿

1. 事件の表示

昭和61年特許第50170号

2. 発明の名称

結晶質酸化チタンゾル及びその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒675-01

住 所 兵庫県加古川市別府町緑町2番地

名 称 多木化学株式会社

代 表 者 取締役社長 多木 隆雄

4. 補正命令の日付け

昭和61年 5月 7日

5. 補正の対象

図 面

6. 補正の内容

願書に最初に添付した図面の浄書・別紙のとおり(内容に変更なし)



0158